

吴江市水稻土中多环芳烃(PAHs)含量及来源的研究

丁爱芳^{1,2}, 潘根兴¹, 张旭辉¹

(1.南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 江苏 南京 210095;2. 南京晓庄学院, 江苏 南京 210037)

摘 要:采集江苏省太湖地区吴江市表层和亚表层的水稻土,用高效液相色谱测定其中 16 种多环芳烃(PAHs)的含量。结果表明,PAHs 总量在表层水稻土中为 219.5~1 628.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,亚表层中为 83.9~1 182.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,表层土壤中 PAHs 总量高于亚表层,靠近工业区的水稻土中 PAHs 的含量高于农区。在检测的 PAHs 中,二环、三环、四环的含量之和约为总量的 67.9%~98.3%。PAHs 总量与土壤有机碳含量的相关系数为 0.62($P<0.05$),呈显著正相关,表明水稻土中土壤有机碳对吸附 PAHs 起重要作用。7 个主要 PAHs 污染物的相关因子和主成分分析及菲/蒽、芘/荧蒽比值表明,太湖水域通航船只的油类泄露和化工染料工业(石油类制品)废水排放是吴江市农田水稻土中 PAHs 的主要来源。

关键词:吴江市; 水稻土; 多环芳烃; 有机碳; 菲/蒽、芘/荧蒽/芘比值

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)06-1166-05

Contents and Origin Analysis of PAHs in Paddy Soils of Wujiang County

DING Ai-fang^{1,2}, PAN Gen-xing¹, ZHANG Xu-hui¹

(1. Institute of Resources, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Nanjing Xiaozhuang College, Nanjing 210037, China)

Abstract: In this study, topsoil samples of paddy soils were collected from selected sites of Wujiang, Suzhou Municipality, Jiangsu, an area with rapid industrialization. Contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined with HPLC. Total PAHs varied widely from 219.5~1628.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in surface layer, 83.9~1 182.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in subsurface layer, indicating generally higher in the former than in the later. Concentrations of PAHs in soils of industrial area are also higher than that of agricultural area. The PAHs with low molecular weight (2~4 rings) dominated the determined total PAHs, being basically 67.9%~98.3% of the total. There existed a general correlation of total PAHs content with total organic carban (TOC) content (correlation coefficient is 0.62, $P<0.05$), supporting that the TOC might act as a sink for PAHs in paddy soils. Correlation factors between seven PAHs concentrations and principal component analysis, together with the ratios of Phe/Ant, Fla/Pyr indicate that the sources of PAHs in paddy soil are mainly influenced by petroleum and phthalocyanine.

Keywords: Wujiang county; paddy soils; PAHs; TOC; Phe/Ant ratio; Fla/Pyr ratio

多环芳烃 (PAHs) 是一类持久性有机污染物 (POPs), 主要是由煤、石油、木材等有机物不完全燃烧生成的。由于具有致畸、致癌、致突变性, 致使 PAHs 在环境中的行为成为最近 10 多年来环境科学的研究

热点^[1,2]。土壤作为一种重要的环境介质, 承担 90% 以上的 PAHs 环境负荷^[3], PAHs 可以通过挥发、迁移等过程进入其他环境介质 (如大气和水环境等), 从而对生物和人类健康产生影响。因此, 土壤中多环芳烃 (PAHs) 的存在与迁移特点已成为土壤环境学者的重要研究内容。沈阳、天津、广州等地区土壤中 PAHs 的含量、分布特征及来源都先后有研究报道^[4-6]。

太湖地区是我国经济发达地区之一, 近几十年来环境问题日益显现, 重金属、大气酸沉降等环境污

收稿日期: 2005-05-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (40231016)

作者简介: 丁爱芳 (1969—), 女, 汉族, 江苏徐州人, 博士研究生, 主要从事土壤学与环境科学的教学与研究。

联系人: 潘根兴 E-mail: gxp@njau.edu.cn

染已对该地区土壤的质量和生态功能产生了明显影响^[7,8],张路等测定了太湖宜溧河水系沉积物中 PAHs 的含量,分析了该水系沉积物中 PAHs 主要来源于油类污染、染料工业、煤的燃烧等^[9]。水稻土是本地区广泛分布的农田土壤,对其中 PAHs 的研究还鲜有报道。本文以采自太湖地区吴江市域的农田水稻土为研究对象,用高效液相色谱分析了土壤中 PAHs 的含量,以了解太湖地区水稻土中 PAHs 的污染水平并探

讨其可能的来源,为认识 PAHs 在农田中的污染和制定区域土壤环境质量标准提供依据。

1 材料和方法

1.1 采样点设置和样品采集处理

本项研究选择吴江市域进行。该市为太湖地区经济发展最为活跃和快速的地区。在该市内按不同经济发展梯度选择取样点,见表 1。

表 1 土壤的基本性质
Table 1 Characteristics of the collected soils in the present study

编号	采样地点	土壤类型	周边环境	深度/cm	pH(H ₂ O)	TOC/g·kg ⁻¹
1	马韩村	青泥土	邻近县城 污染重	0~15	5.46	21.6
				15~30	5.77	16.7
2	立新村	青泥土	乡村 污染轻	0~15	5.21	20.5
				15~30	5.46	19.0
3	匠人港	小粉土	乡村 污染轻	0~15	5.34	18.2
				15~30	7.10	8.7
4	匠人港	小粉土	乡村 污染轻	0~15	5.30	12.6
				15~30	6.43	7.9
5	庞山村	黄泥土	乡村 污染轻	0~15	5.66	16.0
				15~30	7.07	11.0
6	震泽	白 土	邻近开发区 污染重	0~15	5.94	22.5
				15~30	6.90	17.6
7	震泽	白 土	邻近开发区 污染重	0~15	6.37	26.5
				15~30	7.51	15.3
8	金家坝	黄泥土	乡村 污染轻	0~15	5.54	16.8
				15~30	5.53	16.6

取样时在 100 m×100 m 的田面上随机采取 3 点土样,组成一个混合样品。土壤样品风干后磨碎,过 20 目铜筛保存备用。用四分法取部分土样用玛瑙研钵进一步研磨,过 100 目铜筛。所有样品制备后低温保存备用。

1.2 试剂及仪器

二氯甲烷、正己烷、环己烷均为分析纯,且经全玻璃重蒸后使用。多环芳烃标准物质为 USEPA Method 610 要求的 16 种优先检测的 PAHs 混合样品,购自美国 Supelco 公司。流动相为乙腈 (HPLC),购自德国 Merck 公司。液相分析用水为 18MΩ 超纯水,其他用水未加说明的均为>5MΩ 的去离子水。硅胶在 130℃ 下活化 16 h 备用。

Waters1525 高效液相色谱仪,配备 LC-PAHs 专用分析柱 (15×4.6,5 μm) 及 Waters474SFD 和 Waters2487UVD 双检测器。

1.3 有机碳和 pH 的测定

有机碳的测定用重铬酸钾外加热法(中国土壤学

会,1999)。

pH 值的测定用电位法 (土液比为 1:2.5,Mettler-Toledo pH meter)。

1.4 PAHs 的提取、纯化和测定

PAHs 的提取、纯化参照宋玉芳等^[10]的方法。

PAHs 的测定:流动相为乙腈和水相,初始条件乙腈:水相为 60:40,然后有机相线性上升,15 min 后为 100:0,11 min 后回到初始状态。检测波长:2487UVD λ=254 nm;474SFD 进行时间编程,0~6 min:Exλ=270 nm,Emλ=330 nm;6~14 min:Exλ=245 nm,Emλ=390 nm; 14~26 min:Exλ=290 nm,Emλ=430 nm。亚二氢萘、茚并(1,2,3-cd)芘用紫外检测器检测,其余用荧光检测器检测。

定性分析用 PAHs 标准化合物的保留时间进行比较分析,定量分析用多环芳烃外标法测定。进行了方法空白、基质加标、样品平行样和重复的测定,基质加标回收率为 45.7%~105.6%,标准偏差为 5.6%~10%。相关分析和主成分分析用 SPSS11.0 软件。

2 结果分析

2.1 PAHs 的含量与分布特征

8 个样点 PAHs 含量见表 2。可以看出,在 0~15 cm 表层土壤中 PAHs 总量为 219.5~1 628.6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重,下同)。不同地区的污染程度有一定的差异。离县城和开发区较近的样本 1、6 和 7,其表层土壤中 PAHs 总量均超过 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其他样本由于远离工业区和交通干线,表层土壤中 PAHs 含量相对较

小,3 号表层土仅为 219.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,是污染最严重土壤的 1/7。可见工业生产和交通对土壤中 PAHs 的影响是很明显的。

国内有不少学者研究报道了不同区域土壤中 PAHs 的污染情况^[4-6]。陈来国等研究了广州周边菜地中 PAHs 总量为 68~3 077 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;宋玉芳等研究报道了沈阳污灌土中 PAHs 总量为 239~3 131.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;陈静等报道天津菜地表层土壤中 PAHs 总量达到 4 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,山地表层土壤为 961 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。上述

表 2 吴江市水稻土中 16 个优先检测 PAHs 含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Contents of PAHs in the soils collected from various sites

土层	样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
0~15 cm	蔡	142.6	ND	ND	ND	428.6	54.3	ND	ND
	亚二氢萘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	二氢萘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	芴	64.6	40.3	15.7	ND	80	142.9	130	12.9
	菲	143.7	248.6	70.3	54.3	225.7	1157.4	714.3	48.9
	蒽	10.1	ND	ND	210.0	20.5	85.7	57.4	ND
	荧蒽	150.5	56.3	42.0	9.7	51.4	25.7	28.9	52.0
	芘	150.2	50.6	47.4	78.0	37.1	100.0	69.1	64.0
	苯并(a)蒽	65.7	17.1	8.6	88.6	9.6	5.7	15.4	20.3
	屈	94.3	25.7	18.9	8.6	14.7	8.6	25.4	30.9
	苯并(b)荧蒽	ND	11.1	ND	16.6	37.1	15.7	19.4	16.3
	苯并(k)荧蒽	38.0	ND	ND	19.0	14.3	6.0	6.5	8.6
	苯并(a)芘	54.9	12.0	6.3	5.1	25.7	11.4	17.1	21.7
	二苯并(a,h)蒽	ND	ND	ND	134.3	8.6	0	ND	ND
	苯并(g,h,i)芘	59.4	16.6	10.3	13.7	11.4	2.9	19.1	23.1
	茚并(1,2,3-cd)芘	40.6	16.3	ND	ND	14.3	12.3	15.4	17.7
	合计	1014.6	494.6	219.5	637.9	979.0	1628.6	1118.0	316.4
	菲/蒽	14.2	NC	NC	0.3	11.0	13.5	12.4	NC
	荧蒽/芘	1.0	1.1	0.9	0.12	1.4	0.3	0.4	0.8
15~30 cm	蔡	85.7	ND	ND	ND	297.6	32.7	ND	ND
	亚二氢萘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	二氢萘	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	芴	26.6	23.7	ND	ND	32.9	97.4	20.9	ND
	菲	74.3	68.9	56.6	53.4	64.9	857.1	571.4	40.6
	蒽	ND	ND	ND	ND	6.3	60.2	20.9	ND
	荧蒽	73.1	73.7	40.6	12.0	31.2	19.3	20.6	42.3
	芘	92.3	91.4	36.9	15.1	30.6	72.6	63.7	48.9
	苯并(a)蒽	37.1	16.2	ND	ND	11.4	4.6	4.1	14.3
	屈	62.9	24.6	17.1	ND	10.0	6.3	ND	23.1
	苯并(b)荧蒽	ND	25.7	ND	ND	21.1	11.2	ND	12.9
	苯并(k)荧蒽	22.0	11.4	ND	ND	13.4	4.9	ND	7.1
	苯并(a)芘	35.4	19.1	ND	ND	10.6	7.5	4.3	18.3
	二苯并(a,h)蒽	ND	23.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	苯并(g,h,i)芘	38.0	18.3	8.9	3.4	7.1	ND	7.4	24.3
	茚并(1,2,3-cd)芘	31.4	15.6	ND	ND	ND	8.2	ND	17.4
	合计	578.8	411.7	160.1	83.9	537.1	1182.0	713.3	249.2
	菲/蒽	NC	NC	NC	NC	10.3	14.2	27.3	NC
	荧蒽/芘	0.8	0.8	1.1	0.8	1.02	0.3	0.3	0.9

注:ND 为未被检出;NC 表示由于没有检测到蒽或其他组分而使比值无法计算。

研究都是在工业发展历史悠久的地区,由于钢铁、电力、交通等消耗大量的化石燃料,使这些地区土壤中 PAHs 累积量较大。吴江市水稻土中 PAHs 总量最大值低于上述研究的报道值,这可归结于研究区的工业和交通是近二十年间快速发展起来的,环境中 PAHs 的污染积累还不很严重。

在 15~30 cm 亚表层土壤中,PAHs 总量为 83.9~1 182.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,表层土中 PAHs 总量高于亚表层土。从 PAHs 的单一成分来看,大部分土壤样品表层土高于亚表层土,但对于 2 号土壤样品,表层土壤中荧蒽、芘、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽等的含量略低于亚表层。PAHs 进入土壤表面后,一方面通过光解、挥发、降解等作用而使表层土壤中含量有所降低,另外一方面主要吸附在土壤有机物上,并随水溶性有机物向下迁移,使部分表层土壤中的 PAHs 进入亚表层。进入亚表层土壤中的 PAHs 因其分解不如表层强烈可能会高于表层,陈来国等人在研究广州菜地土壤中 PAHs 时也发现了这一现象^[5]。

从 PAHs 的单一组分含量来看,所有样品中亚二氢萘、二氢萘及大部分样品中萘、二苯并(a,h)蒽含量很少,没有检测到。土壤样品中都以芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈共 7 种 PAHs 为主,约占到总量的 34.9%~98.3%。在这 7 种 PAHs 的组分中,又以菲的含量为高,约为 PAHs 总量的 12.1%~80.1%,有 6 个土壤样品甚至超过 50%。土壤中菲的含量较高除了和菲具有较高的热力学稳定性有关,可能还和污染来源有关,其原因有待进一步探究。

多环芳烃结构不同,其毒性与致癌作用也有差异。研究表明,16 种优先检测的 PAHs 中,二环、三环和四环(除苯并(a)蒽外)等多环芳烃无致癌作用,五环、六环等高环致癌作用很强。图 1 列出了不同样点土壤中各环数多环芳烃占总量的比例。可以看出,16 种 PAHs 中二环、三环、四环物质含量较高,共占 PAHs 总量的 67.9%~98.3%。五环、六环的含量较低,共占 PAHs 总量的 1.6%~32.1%。

2.2 水稻土中 PAHs 含量与土壤有机碳的关系

由于 PAHs 是一类疏水性化合物,进入土壤和沉积物中的 PAHs,主要是被吸附在有机物上。如 Rockne et al.^[11]对美国 Piles Creek 和 Newtown Creek 2 个地区的河口沉积物的研究表明,质量分数只有 3%~5%的轻组分富集了全部多环芳烃的 50%~80%;吴启航等^[12]研究了珠江广州河段沉积物中 9%的轻组有机物吸附了 PAHs 总量的 81.55%;Cousins et al.^[13]研究

报道 PAHs 在土壤中的含量与有机碳含量正相关。在本研究中,对土壤中 PAHs 总量与总有机碳进行相关分析,相关系数为 0.62($P<0.05$),呈显著正相关,说明土壤中总有机碳含量影响 PAHs 在土壤中的吸附。

2.3 水稻土中 PAHs 来源初探

环境中 PAHs 种类多,主要来源于人类活动,如化石燃料的燃烧、原油泄露、石油裂解、露天燃烧等。其来源可用多种方法进行判断,如 PAHs 组分相关因子、主成分分析、PAHs 标志物浓度比值法等。

2.3.1 PAHs 组分相关因子和主成分分析

多环芳烃的产生有其特征组成,特别是那些具有协变性的 PAHs 组分对,如菲/蒽、荧蒽/芘。这些组分对的高协变性是多环芳烃相关因子检验的依据。因此,计算不同 PAHs 组分间的相关因子可以佐证这些 PAHs 是否来自于相同成因的污染源。表 3 选择了吴江市水稻土中 7 个主要的 PAHs 污染物,计算了相关因子。可以看出,芴、菲、蒽三环的 PAHs 之间具有相关性,荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈四环的 PAHs 之间具有相关性。这些组分对之间的高相关性说明 PAHs 的污染来源的成因可能相同。

主成分分析是把原来多个指标化为少数几个相互独立的综合指标的一种统计方法,可以用主成分分析来判断 PAHs 的污染源。表 3 的数据表明,第一主分量(y_1)与荧蒽、芘、苯并(a)蒽、屈的系数很大,指示这几种 PAHs 污染源可能相同。第二主分量(y_2)与芴、菲、蒽、芘的系数很大,表明它们可能源于相同成因的污染。

2.3.2 PAHs 标志物浓度比值法

有学者研究认为可以用同分异构体的比值,如菲(Phe)/蒽(Ant)、荧蒽(Fla)/芘(Pyr)来分析 PAHs 的来源。Adami 等研究认为,沉积物中菲(Phe)/蒽(Ant)>10 指示石油源,菲(Phe)/蒽(Ant)<10 时,指示化石燃料等燃烧源^[14]。Rogge 等研究认为荧蒽(Fla)/芘(Pyr)>1 时,指示汽车尾气排放等燃烧源;荧蒽(Fla)/芘(Pyr)<1,指示石油源^[15]。吴江市大部分土壤样本菲/蒽比值>10,荧蒽/芘<1,结合当地的工业、交通进行分析,其农田水稻土中 PAHs 主要来源于油类泄露污染。太湖水域通航船只的油类泄露和化工染料工业(石油类制品)废水的排放导致了水稻田灌溉水源的油类污染,是吴江市农田水稻土中 PAHs 污染的主要来源。另外化石燃料的燃烧和露天燃烧也带来了一定程度的 PAHs 污染。

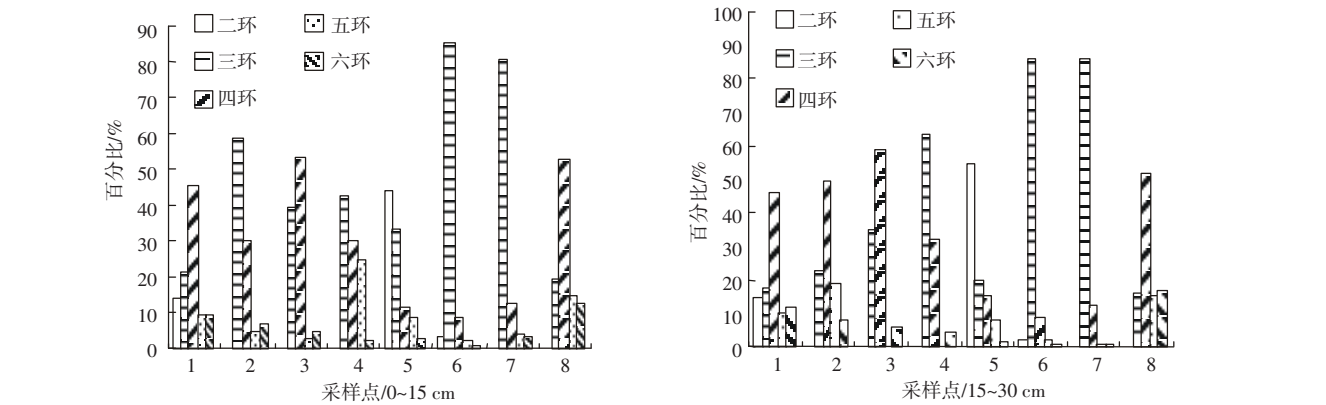


图 1 各环数多环芳烃百分含量

Figure 1 Percentages of different molecular weights for PAHs

表 3 吴江水稻土中 7 个主要污染物的相关因子和主成分分析

Table 3 Correlation factors between seven PAHs concentrations and principal component analysis

	芴	菲	蒽	荧蒽	芘	苯并(a)蒽	屈	y1	y2
芴	1							-0.220	0.924
菲	0.836 ^a	1						-0.509	0.837
蒽	0.905 ^a	0.967 ^a	1					-0.478	0.870
荧蒽	-0.038	-0.372	-0.335	1				0.949	0.153
芘	0.412	0.271	0.274	0.735 ^a	1			0.647	0.682
苯并(a)蒽	0.053	-0.241	-0.197	0.874 ^a	0.733 ^a	1		0.929	0.272
屈	0.003	-0.299	-0.245	0.884 ^a	0.709 ^a	0.973 ^a	1	0.945	0.219

3 结论

通过对吴江市水稻土中 PAHs 含量的分析可知,土壤中无论是 PAHs 总量,还是 PAHs 的单一成分,基本上都是表层高于低层。由于受经济发展、交通等人为活动的影响,经济开发区附近水稻土中 PAHs 总量高于农业地区。这一结果提醒人们在发展经济、招商引资时,切忌开发区遍地开花。土壤有机碳是影响土壤吸附 PAHs 的重要因素。太湖水域通航船只的油类泄露和化工染料工业(石油类制品)废水的排放造成了水稻田灌溉水源的油类污染,是吴江市水稻土中 PAHs 污染的主要因素。

我国还没有制定符合我国国情的土壤 PAHs 含量限值,加强 PAHs 在土壤中的吸附、迁移及生物有效性的研究,可以为这一标准奠定基础。

参考文献:

[1] Grimmer G G. Environmental carcinogens: polycyclic aromatic hydrocarbons. Chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity[M]. USA: CRC Press, 1983.

[2] 孟范平, 吴方正. 土壤的 PAHs 污染及其生物治理技术进展[J]. 土壤学进展, 1995, 23(1): 32-42.

[3] Wild S R, K C Jones. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source in inventory and budget[J]. Environment Pollution, 1995, 101(1): 91-108.

[4] 刘瑞民, 王学军, 郑一, 等. 天津市土壤多环芳烃含量与国外若干城市的比较[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(4): 827-830.

[5] 陈来国, 冉勇, 麦碧娴, 等. 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状[J]. 环境化学, 2004, 23(3): 341-344.

[6] 宋玉芳, 常士俊, 李利, 等. 污灌土壤中多环芳烃(PAHs)的积累与动态变化研究[J]. 应用生态学报, 1997, 8(1): 93-98.

[7] 成杰民, 胡光鲁, 潘根兴. 用酸碱滴定曲线拟合参数表征土壤对酸缓冲能力的新方法[J]. 农业环境科学学报, 2004, 23(3): 569-573.

[8] 李恋卿, 郑金伟, 潘根兴, 等. 太湖地区不同土地利用影响下水稻土重金元素有效性库变化[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 101-104.

[9] 张路, 范成新, 秦伯强, 等. 太湖宜溧河水系沉积物中多环芳烃来源解析[J]. 地球化学, 2003, 32(2): 124-130.

[10] 宋玉芳. 土壤、植物样品中多环芳烃分析方法研究[J]. 应用生态学报, 1995, 6(2): 56-59.

[11] Rockne K J, Shor L M, Young L Y, et al. Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties [J]. Environment Science and Technology, 2002, 36(12): 2636-2644.

[12] 吴启航, 麦碧娴, 杨清书, 等. 珠江广州河段重污染沉积物中多环芳烃赋存状态初步研究[J]. 地球化学, 2004, 33(1): 37-45.

[13] Cousins I T, B Gevao, K C Jones. Measuring and modeling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data[J]. Chemosphere, 1999, 39(14): 2507-2518.

[14] Adami G, Barbieri P, Pisell S, et al. Detecting and characterizing sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (harbor of Trieste, northern Adriatic Sea)[J]. Environ Monit. 2000, 12(2): 261-265.

[15] Rogge W F, Hildemann L M, Mazurek M A, et al. Sources of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks [J]. Environment Science and Technology, 1993, 27, 636-651.